



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑯ DE 102 12 899 A 1

⑯ ⑯ Int. Cl. 7:
C 09 J 133/08
C 09 J 105/16
C 09 J 7/04
C 08 F 20/18

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 102 12 899.5
⑯ ⑯ Anmeldetag: 23. 3. 2002
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 2. 10. 2003

DE 102 12 899 A 1

⑯ ⑯ Anmelder:
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

⑯ ⑯ Erfinder:
Husemann, Marc, 22605 Hamburg, DE; Zöllner, Stephan, 22043 Hamburg, DE; Gleichenhagen, Peter, 22417 Hamburg, DE; Müller, Annemarie, 22459 Hamburg, DE

⑯ ⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 199 56 326 A1
DE 195 48 038 A1
DE 195 33 269 A1
DE 44 40 236 A1
EP 07 10 675 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ ⑯ Verfahren zur Herstellung von Polyacrylatmassen und deren Verwendung

⑯ ⑯ Bei einem Verfahren zur Herstellung und Weiterverarbeitung von Acrylatdispersionen werden die Acrylat-Monomerzusammensetzungen in wässriger Emulsion im Beisein von methyliertem Cyclodextrin als Stabilisator und Schutzkolloid polymerisiert, wobei das Polyacrylat ausfällt und leicht von der wässrigen Phase abgetrennt werden kann. Die erhaltene Acrylthaftklebemasse wird von Restwasser befreit und aus der Schmelze beschichtet, während die wässrige Phase mit dem methylierten Cyclodextrin für die nächste Polymerisation in das Verfahren zurückgeführt wird.

DE 102 12 899 A 1

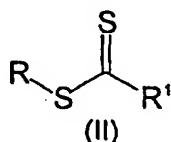
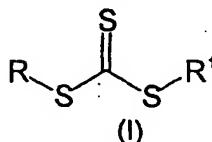
Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylatmassen, insbesondere solcher, die als Haftklebemassen einsetzbar und zum Beschichten von Trägern im Heißschmelzverfahren geeignet sind, sowie die Verwendung der erhaltenen Polyacrylat-Haftklebemassen für die Herstellung von Haftklebebandern.
- [0002] Im Bereich der Haftklebemassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebemassen von anwachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel steigen. Daher sollten Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozess für Haftklebebander eliminiert werden. Die Polymerisation von Acrylaten wird zumeist in Lösungsmitteln oder in wässrigen Medium durchgeführt. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen wird die Polymerisation im wässrigen Medium bevorzugt. Ein Nachteil der Acrylatdispersionen ist der Verbleib der Emulgatoren in der Haftklebemasse. Diese beeinflussen die kleintechnischen Eigenschaften negativ. Die Hotmelttechnologie bietet dagegen eine Vielzahl verfahrenstechnischer Vorteile, wie z. B. hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten, ein sehr sauberes Strichbild, und sie ermöglicht auch die Herstellung von Haftklebebandern mit hohem Klebemassenauftrag.
- [0003] Für die Erzeugung von haftklebenden Beschichtungen mit Schmelzhaftklebern, die durch Polymerisation aus wasserbasierten Dispersionen hergestellt werden, sind als Beispiele DE 24 55 133, US 4 906 421 und US 5 716 669 zu nennen. In diesen Patenten wird die Verfahrensweise zur Entfernung der Wasserphase und das anschließende Extrudieren durch eine Breitschlitzdüse beschrieben. In diesem Zusammenhang wird in den Patenten US 4 906 421 und US 5 716 669 eine spezielle Extrusionstechnik aufgezeigt: Zur Herstellung der Acrylatdispersionen werden lediglich gängige Chemikalien eingesetzt. In der Patentvorschrift DE 24 55 133 wird die Herstellung der Acrylatdispersionen etwas detaillierter beschrieben. Eine Qualitätsverbesserung wird durch die Vernetzung der Haftklebeschicht mit energiereicher Strahlung erzielt.
- [0004] Bei Polymerdispersionen, die für Haftklebebeschichtungen aus der Schmelze eingesetzt werden sollen, sind aber z. B. die Polymerzusammensetzung, die durchschnittliche Polymerkettenlänge, die Anzahl der Polymerkettenverzweigungen und die Auswahl eines funktionsfähigen und thermisch hochbelastbaren Stabilisatorsystems von entscheidender Bedeutung für die Verarbeitungsfähigkeit. Viele der im Handel erhältlichen Haftklebedispersionen sind daher nicht aus der Schmelze verarbeitbar.
- [0005] Die im Patent DE 24 55 133 beschriebenen Acrylatdispersionen, die mittels Regler im Polymerisationsgrad abgesenkt sind und dadurch für den Schmelzauftrag besser geeignet sind, verursachen bei der Verarbeitung Schwierigkeiten, da z. B. der als Dispersions-Stabilisator eingesetzte Polyvinylalkohol die Gelbildung während der hohen thermischen Belastung des Polymers fördert und somit das Verfahren durch Stippengbildung negativ beeinflusst. Weiterhin werden in DE 24 55 133 die 20–50 Gew.-% Polyacrylat aus der Dispersion abfiltriert. Die anfallende Menge verunreinigter Abwasser ist beträchtlich. Zudem verbleiben Emulgatorreste in der Haftklebemasse, die die kleintechnischen Eigenschaften negativ beeinflussen.
- [0006] Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für Polyacrylatmassen, insbesondere Acrylathhaftklebemassen in Dispersion, bei dem die Stabilisatoren leicht von der Haftklebemasse abgetrennt werden können und die wässrige Phase mit dem Stabilisator wiederverwendet werden kann.
- [0007] Diese Aufgabe wurde überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar mit einem Verfahren realisiert, wie es im Hauptanspruch dargestellt ist. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Weiterentwicklungen der Erfindung.
- [0008] Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass bei einem gattungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Polyacrylatmasse durch Polymerisation von Monomerzusammensetzungen auf Acrylatbasis in wässriger Emulsion oder Dispersion, die Emulsions- oder Dispersionspolymerisation im Beisein von Cyclodextrin durchgeführt wird, wobei die Konzentration des Cyclodextrins in der wässrigen Lösung so eingestellt wird, dass das Polyacrylat aus der wässrigen Dispersion ausfällt, bzw. sich aus dieser in einer eigenen Phase abscheidet und so leicht abgetrennt werden kann. Die abgetrennte Acrylathhaftklebemasse kann dann aus der Schmelze ohne thermische Vergelung beschichtet werden.
- [0009] Üblicherweise werden Polyacrylate, hier Polyacrylat-Haftklebemassen durch radikalische Polymerisation der Monomere oder Monomergemische – wobei der Einsatz von Prepolymeren oder Prepolymergemischen nicht ausgeschlossen werden soll – gegebenenfalls unter Zusatz üblicher Zusatzstoffe hergestellt. Die Polymerisation kann in Lösung, Emulsion oder Dispersion erfolgen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Weiterverarbeitung von Acrylatdispersionen, bei denen zunächst eine wässrige Emulsion oder Dispersion der Monomere bzw. Comonomere hergestellt und dann die Polymerisation in geeigneter Weise eingeleitet wird. Derartige Verfahren sind im Stand der Technik wie oben beschrieben grundsätzlich bekannt.
- [0010] Erfindungsgemäß wird die Polymerisation nun im Beisein von Cyclodextrin durchgeführt, das als Schutzkolloid und Stabilisator wirkt. Das Cyclodextrin wird vorzugsweise zu Beginn des Verfahrens der wässrigen Phase zugegeben und bleibt in der wässrigen Phase, während das gebildete Polyacrylat praktisch vollständig ausfällt und eine eigene Phase bildet, die nur noch wenig nachgetrocknet werden muss.
- [0011] Vorzugsweise wird zunächst eine Mischung aus Wasser, Cyclodextrin und Monomer bzw. Monomergemisch hergestellt, die mit Ultraschall behandelt wird, um eine gleichmäßige und feinere Verteilung der Komponenten zu erzielen.
- [0012] Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise im Beisein linear polymerisierender, insbesondere in organischen Medien löslicher radikalischer Initiatoren, die besonders geeignet sind, die Mikrogelbildung zu unterdrücken. Ein Beispiel für einen vorteilhaft in diesem Sinne einzusetzenden Initiator ist AIBN. Unter Zusatz von Reglern können auch konventionelle in wässriger Phase lösliche Initiatoren, wie z. B. 2,2'-azobis(2-azidopropan) oder Kaliumperoxosulfat, eingesetzt werden. Beispiele für Radikalinitiatoren sind Peroxide, Hydroperoxyde und Azoverbindungen, als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanoperoxid, Di-t-butylperoxid, Azodisisäurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperoktoat, Benzpinacol. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als radikal-

scher Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexan-carbonsäure-nitril) (Vazo 88TM der Fa. DuPont) verwendet.

[0013] Der Polymerisationsgrad kann durch den Zusatz von Polymerisationsreglern begrenzt werden, wie im Stand der Technik bekannt, wobei z. B. für Dispersionen Alkylthiole, wie Dodecanthiol, oder Tetrabrommethan geeignet sind. Der Anteil des Reglers liegt zwischen 0.1 und 5 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 0.5 und 1 Gew.-%.

[0014] Zur Herstellung von Polyacrylathafklebemassen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung eignen sich auch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden. Zur Polymerisation wird dann bevorzugt ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:



[0015] worin R und R' unabhängig voneinander gewählt oder gleich sind

- verzweigte und unverzweigte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃-bis C₁₈-Alkinylreste;
- C₁- bis C₁₈-Alkoxreste
- durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃- bis C₁₈-Alkinylreste;
- C₂-C₁₈-Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR*-Gruppe in der Kohlenstoffkette, wobei R* ein beliebiger (insbesondere organischer) Rest sein kann,
- mit zumindest einer Estergruppe, Amingruppe, Carbonatgruppe, Cyanogruppe, Isocyanogruppe und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C₁-C₁₈-Alkylreste, C₃-C₁₈-Alkenylreste, C₃-C₁₈-Alkinylreste;
- C₃-C₁₂-Cycloalkylreste
- C₆-C₁₈-Aryl- oder Benzylreste
- Wasserstoff

darstellen.

[0016] Kontrollreagenzien des Typs (I) bestehen bevorzugt aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen: Halogenatome sind hierbei bevorzugt P, Cl, Br oder I, mehr bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.

[0017] Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

[0018] Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butetyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl.

[0019] Beispiele für Alkinyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.

[0020] Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

[0021] Beispiele für Halogensubstituierte Alkylreste sind Dichlorobutyl, Monobromobutyl oder Trichlorohexyl.

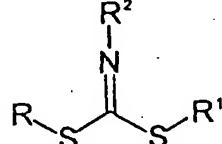
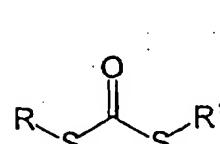
[0022] Ein geeigneter C₂-C₁₈-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise -CH₂CH₂-O-CH₂-CH₃.

[0023] Als C₃-C₁₂-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

[0024] Als C₆-C₁₈-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, 4-tert.-Butylbenzyl- oder weitere substituierte Phenyl, wie z. B. Ethyl, Toluol, Xylol, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorobenzol oder Bromtoluol.

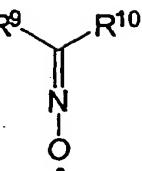
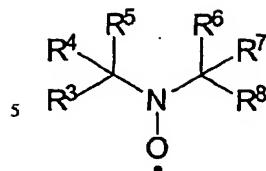
[0025] Die vorstehenden Auflistungen dienen nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsgruppen und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

[0026] Weiterhin sind auch Verbindungen der folgenden Typen als Kontrollreagenzien einsetzbar



wobei R² ebenfalls unabhängig von R und R' aus der oben aufgeführten Gruppe für diese Reste gewählt werden kann.

[0027] Als weitere kontrollierte radikalische Polymerisationsmethode können Nitroxid-gesteuerte Polymerisationen durchgeführt werden. Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (Va) oder (Vb) eingesetzt:



10

(Va)

(Vb)

15 [0028] wobei $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- iii) Ester -COOR¹¹, Alkoxyde -OR¹² und/oder Phosphonate -PO(OR¹³)₂,

20

wobei R^{11}, R^{12} oder R^{13} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

25 [0029] Verbindungen der (Va) oder (Vb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, daß zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt) und somit zum Aufbau von Polyacrylatklebstoffen genutzt werden.

[0030] Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation von Verbindungen des Typs:

30

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert-Butyl-1-(2-naphthyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- t-Butyl-t-amyl Nitroxid

35

[0031] Eine Reihe weiterer Polymerisationsmethoden, nach denen die Hafklebstoffe in alternativer Vorgehensweise hergestellt werden können, lassen sich aus dem Stand der Technik wählen:

40

45 US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als Initiator eine Verbindung der Formel $R'R''N-O-Y$ anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen abläuft. WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminoverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinen, Piperazinonen und Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

45

50 [0032] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode lässt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese der Polyacrylatklebstoffe die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

55

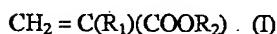
[0033] Als Stabilisator wird bevorzugt methyliertes Cyclodextrin, insbesondere methyliertes β -Cyclodextrin eingesetzt. In den Beispielen wurde methyliertes β -Cyclodextrin der Fa. Wacker-Chemie GmbH (Cavasol W7 MTM) verwendet. Der Gewichtsanteil in der wässrigen Lösung sollte zwischen 20 und 50% betragen, wobei bevorzugt zwischen 30 und 45 Gew.-% verwendet werden.

[0034] Die Polymerisation wird in einem für Acrylatdispersionen geeigneten Reaktor durchgeführt. Die Polymerisati-

onszeit beträgt etwa 1–6 h, wobei der Umsatz bei etwa 20–95% liegt. Das aus dem Clatrat ausgefallene Polymer wird im allgemeinen abfiltriert und dann im Unterdruck getrocknet. Das Filtrat, nämlich die Cyclodextrinhaltige wässrige Phase, die auch restliche Monomere und ggf. weitere Zusatzstoffe enthält, kann recycelt werden und wird dann zur nächsten Polymerisation eingesetzt. Es kann beispielsweise gaschromatographisch (GC) der fehlende Anteil des Monomers bzw. des Monomerengemisches bestimmt und für die nachfolgende Polymerisation zugegeben werden.

[0035] In Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, dass die erhaltene Polyacrylatmasse in einen Aufkonzentrationsextruder überführt und dort von Restwasser befreit, d. h. getrocknet wird. Das Restwasser kann mit dem Filtrat, bzw. dem nach der Polymerisation erhaltenen Polyacrylat-Überstand, vereinigt werden. Die erhaltene Polyacrylatmasse kann in beliebiger Weise weiterverarbeitet werden. Da sie durch Anwendung des erfundungsgemäßen Verfahrens kaum mit Stabilisatoren und Verunreinigungen belastet ist, ist sie ausgezeichnet für die Verarbeitung im Heißschmelzverfahren geeignet und kann, beispielsweise nach Durchgang durch den Extruder, aus der Schmelze ein- oder beidseitig auf Träger beschichtet werden. Durch das Verfahren lassen sich demnach Acrylathafklebänder auf Dispersionsbasis aus der Schmelze herstellen.

[0036] Die Erfindung ist bezüglich der Acrylatzusammensetzungen selbst nicht beschränkt. Zur Herstellung von Haftklebemassen und insbesondere von Hotmelt-verarbeitbaren Hafklebemassen werden jedoch Comonomerzusammensetzungen bevorzugt, die 70 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und Methacrylsäure-Derivate gemäß Formel (I) enthalten



wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und R_2 = eine Alkylkette mit 2–20 C-Atomen.

[0037] Die als Acrylmonomere eingesetzten Acryl- und Methacrylsäureester der Formel (I) umfassen insbesondere solche mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptyl-acrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigte Isomere, wie z. B. 2-Ethylhexylacrylat. Weitere einsetzbare Verbindungsklassen sind Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate und Isobornylmethacrylate.

[0038] In bevorzugter Ausführungsform kann die Comonomerzusammensetzung weiterhin bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten gemäß Formel (I), an copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren mit funktionellen Gruppen enthalten.

[0039] Als Vinylverbindungen bzw. olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen können insbesondere eingesetzt werden: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung, beispielsweise Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril. Weiterhin ist es bevorzugt, Monomere mit folgenden funktionellen Gruppen einzusetzen: Hydroxy-, Carboxy-, Säureamid-, Isocyanato- oder Aminogruppen.

[0040] Besonders bevorzugte Beispiele für die im Rahmen der Erfindung einzusetzenden Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylamid, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, Vinylsägsäure, Tetrahydrofurfuryl-acrylat, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloräthensäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0041] Ferner können aromatische Vinylverbindungen eingesetzt werden, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C_6 bis C_{18} bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind Styrol, 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoësäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0042] Diese Verbindungen werden bei Hafklebemassen zur Steuerung der kleintechnischen Eigenschaften eingesetzt.

[0043] In vorteilhafter Weiterentwicklung werden Fumarsäureester oder Vinylether, insbesondere Cyclohexenylether, in geringen Mengen zur Polymerisation hinzugegeben.

[0044] In einer besonders vorteilhaften Weiterentwicklung werden geringe Mengen von Harzen, wie z. B. Kolophoniumharz-Säuren hinzugegeben, die die Dispersion nicht destabilisieren.

[0045] Die Zusammensetzung der entsprechenden Comonomere wird so gewählt, dass die resultierenden Hafklebemassen entsprechend D. Satas [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, Verlag VAN NOSTRAND REINHOLD, New York] haftklebende Eigenschaften besitzen und das sich das Polymer nicht in der wässrigen Phase löst.

[0046] Zur Erzielung einer bevorzugten Glasübergangstemperatur T_G der Polymere von $T_G \leq 25^\circ\text{C}$ werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der Fox-Gleichung (G1) (vgl. T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte T_G -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (\text{G1})$$

[0047] Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_n den Massenanteil des jeweiligen Monomeres n (Gew.-%) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren

n in K.

[0048] Zur Optimierung der Haftklebeeigenschaften eines Acrylathotmelts kann die Polyacrylat-Haftklebemasse nach der Aufkonzentrierung mit Harzen abgemischt werden. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C₅-

5 und C₉-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar. Prinzipiell lassen sich aber alle in dem entsprechenden Polyacrylat löslichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.

[0049] In einer weiteren vorteilhaften Weiterentwicklung werden zu der Schmelze ein oder mehrere Weichmacher, wie z. B. niedermolekulare Polyacrylate, Phthalate, oder Weichharze hinzudosiert. In einer bevorzugten Weiterentwicklung

10 werden Phosphate/Polyphosphate eingesetzt.

[0050] Weiterhin können unter Strahlung vernetzende Substanzen, wie z. B. multifunktionelle Acrylate oder Urethanacrylate hinzudosiert und der Acrylatschmelze zugemischt werden.

[0051] Zu einer optionalen Vernetzung mit UV-Licht können den Polyacrylathafklebemassen UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt werden. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651® von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte α -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim.

[0052] Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish I oder Norrish II können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluoren, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkoxygruppen und/oder einer oder mehreren Amino- gruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring Hrsg.), 1994; SITA, London herangezogen werden.

[0053] Weiterhin können verschiedene Füllstoffe, wie beispielsweise Ruß, TiO₂, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien, Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmitel und/oder Alterungsschutzmittel, zugesetzt werden.

[0054] Der Acrylathotmelt wird aus Lösung oder in einer besonders vorteilhaften Weiterentwicklung aus der Schmelze auf ein Trägermaterial aufgetragen. Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwenden. Diese Aufzählung soll nicht abschließend sein.

[0055] Eine Weiterentwicklung, die das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispielsweise Klebebändern macht, zeichnet sich dadurch aus, dass die Haftklebemasse thermisch, durch UV-Strahlung oder durch ionisierende Strahlung, wie z. B. Elektronenstrahlung, vernetzt wird.

[0056] Die Erfindung umfasst ferner die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Haftklebemasse für ein Klebebänd, wobei die Acrylathafklebemasse als ein- oder doppelseitige Beschichtung (Film) auf einem Träger vorliegt.

[0057] Die nach diesem Verfahren hergestellten Haftklebebänder weisen gegenüber konventionellen Acrylatdispersionshaftklebemassen eine besser Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit und Wasser auf, da durch das erfinderische Verfahren auf den Einsatz von im Polymer verbleibenden Emulgatoren verzichtet werden konnte.

45

Beispiele

[0058] Die Erfindung soll im folgenden durch einige Beispiele näher erläutert werden, ohne sich hierdurch unnötig beschränken zu wollen.

50

Testmethoden

[0059] Folgende Testmethoden wurden angewendet um die Eigenschaften der Acrylathotmelts zu evaluieren.

55

Bestimmung des Gelanteils (Test A)

[0060] Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben wurden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Probengewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wurde der Gelwert bestimmt.

60

180°Klebkrafttest (Test B)

[0061] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester gecoateten Acrylathafklebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebebänd wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahl Platten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

Scherfestigkeit (Test C)

[0062] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte Stahloberfläche, die dreimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gereinigt wurde, aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 · 13 mm (Länge · Breite). Anschließend wurde mit einem 2 kg Gewicht das Klebeband viermal auf den Stahlträger gedrückt. Bei Raumtemperatur wurde ein 2 kg Gewicht an dem Klebeband befestigt (Test C1), bei 70°C ein 1 kg Gewicht (Test C2). Die gemessenen Scherstandzeiten sind in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

Untersuchte Proben

[0063] Die für die Experimente verwendeten Proben wurden wie folgt hergestellt:
Die Polymere wurden konventionell über eine freie radikalische Polymerisation hergestellt.

Beispiel 1

[0064] 266.3 g methyliertes β -Cyclodextrin (Cavasol W7 MTM) wurden in 642 g Wasser und 35 g 2-Ethylhexylacrylat unter starkem Rühren gelöst und dann die Dispersion für 10 Minuten mit Ultraschall behandelt. Die so entstandene klare Lösung wurde unter starkem Rühren mit 0.105 g BPO (Benzoylperoxid) versetzt und dann auf 70°C erhitzt. Nach etwa 30 Minuten bildete sich ein weißer klebriger Niederschlag, der nach 6 h Reaktionszeit abfiltriert wurde. Zur Trocknung des klebrigen Niederschlags wurde unter Niederdruck das verbliebene Wasser entfernt, die Hafklebemasse in Toluol gelöst und mit 50 g/m² auf eine geprimerte PET-Folie beschichtet. Nach dem Abdampfen des Lösemittels im Trockenschrank bei 120°C für 15 Minuten wurde das Hafklebeband mit 60 kGy Es-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt und dann nach den Testmethoden A, B und C ausgetestet.

Beispiel 2

[0065] Das Filtrat aus Beispiel 1 wurde mit 7 g 2-Ethylhexylacrylat und 10 g Wasser aufgefüllt und dann analog Beispiel 1 vorgegangen.

Beispiel 3

[0066] 266.3 g methyliertes β -Cyclodextrin (Cavasol W7 MTM) wurden in 642 g Wasser, 175 mg Dodecanthiol, 17.5 g 2-Ethylhexylacrylat und 17.5 g n-Butylacrylat unter starkem Rühren gelöst und dann die Dispersion für 10 Minuten mit Ultraschall behandelt. Die klare Lösung wurde unter starkem Rühren mit 0.105 g Vazo 677M (Fa. DuPont) versetzt und dann auf 70°C erhitzt. Nach etwa 30 Minuten bildete sich ein weißer klebriger Niederschlag, der nach 6 h Reaktionszeit abfiltriert wurde. Nach Trocknung des klebrigen Niederschlags wurde unter Niederdruck das verbliebene Wasser entfernt, die Hafklebemasse aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m² auf eine geprimerte PET-Folie beschichtet, das Hafklebeband mit 60 kGy Es-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt und dann nach den Testmethoden A, B und C ausgetestet.

Beispiel 4

[0067] 266.3 g methyliertes β -Cyclodextrin (Cavasol W7 MTM) wurden in 642 g Wasser, 125 mg Dodecanthiol, 25 g 2-Ethylhexylacrylat und 7 g Styrol unter starkem Rühren gelöst und dann die Dispersion für 10 Minuten mit Ultraschall behandelt. Die klare Lösung wurde unter starkem Rühren mit 0.105 g Azoisobutyronitril umgesetzt und dann auf 70°C erhitzt. Nach etwa 30 Minuten bildete sich ein weißer klebriger Niederschlag, der nach 6 h Reaktionszeit abfiltriert wurde. Nach Trocknung des klebrigen Niederschlags wurde unter Niederdruck das verbliebene Wasser entfernt, die Hafklebemasse aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m² auf eine geprimerte PET-Folie beschichtet, das Hafklebeband mit 60 kGy Es-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt und dann nach den Testmethoden A, B und C ausgetestet.

Beispiel 5

[0068] 266.3 g methyliertes β -Cyclodextrin (Cavasol W7 MTM) wurden in 642 g Wasser, 150 mg, Dodecanthiol, 25 g 2-Ethylhexylacrylat, 4 g Styrol und 2 g Methacrylsäure unter starkem Rühren gelöst und dann die Dispersion für 10 Minuten mit Ultraschall behandelt. Die klare Lösung wurde unter starkem Rühren mit 0.105 g AIBN umgesetzt und dann auf 70°C erhitzt. Nach etwa 30 Minuten bildete sich ein weißer klebriger Niederschlag, der nach 6 h Reaktionszeit abfiltriert wurde. Nach Trocknung des klebrigen Niederschlags wurde unter Niederdruck das verbliebene Wasser entfernt, die Hafklebemasse aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m² auf eine geprimerte PET-Folie beschichtet, das Hafklebeband mit 60 kGy Es-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt und dann nach den Testmethoden A, B und C ausgetestet.

[0069] Die Ergebnisse der Ausprüfungen sind im folgenden dargestellt. Beispiel 1 und Beispiel 2 demonstrieren die universelle Anwendbarkeit des Verfahrens. Das Monomer löst sich in der β -Cyclodextrin-Wasser-Phase. Nach der Polymerisation fällt das Polymer aus und trennt sich somit von dieser Phase. Das Polymer kann einfach abfiltriert werden und nach der entsprechenden Trocknung und Beschichtung aus Lösung sowie Vernetzung klebtechnisch ausgeprüft werden. Insbesondere Beispiel 2 zeigt, dass nach Abtrennung des Polymers das Filtrat nach entsprechender Auffüllung wieder für die nächste Polymerisation eingesetzt und somit der Prozess kontinuierlich geführt werden kann. Die Ergebnisse der klebtechnischen Ausprüfungen sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1

Beispiel	SSZ 10 N [min]	KK Stahl [N/cm]	Gelwert [%]
1	5	3.4	45
2	7	3.5	48

50 g/m² Masseauftrag

10 SSZ:

KK Stahl:

[0070] Der Vergleich liefert für die Beispiele 1 und 2 und sehr geringe Unterschiede in den klebtechnischen Eigenschaften. Somit ist das Recycling-Konzept sehr gut zur Herstellung von Acrylathaftklebemassen geeignet.

15 [0071] Um die universelle Anwendbarkeit des erfundungsgemäßen Verfahrens zu demonstrieren, wurden verschiedene Comonomerzusammensetzungen in analoger Weise hergestellt und beschichtet. Der Ergebnisse dieser klebtechnischen Ausprüfungen sind in Tabelle 2 aufgelistet:

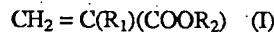
Tabelle 2

Beispiel	SSZ 10 N [min]	KK Stahl [N/cm]	Gelwert [%]
3	15	3.8	42
4	545	3.3	38
5	825	4.1	45

20 [0072] Durch die höheren polaren Anteile steigt die Kohäsion der Polyacrylathaftklebemassen deutlich an. Auch die Beschichtung aus der Schmelze demonstriert, dass methyliertes β -Cyclodextrin, auch wenn es nur in Spuren im Polyacrylat vorhanden sein sollte, nicht den Aufkonzentrationsprozess und die Hotmelt-Beschichtung negativ beeinflusst. Die gute Beschichtbarkeit würde durch Initiierung mit einem linear polymerisierenden Initiator, wie AIBN oder Vazo 67TM (Fa. Du Pont) erreicht. Während der Beschichtung aus der Schmelze sind keine Stippen durch Vergelungen aufgetreten.

35 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyacrylathaftklebemasse durch Polymerisation von Monomerzusammensetzungen auf Acrylatbasis in wässriger Emulsion oder Dispersion, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsions- oder Dispersionsspolymerisation im Beisein von Cyclodextrin durchgeführt wird, wobei die Konzentration des Cyclodextrins in der wässrigen Lösung so eingestellt wird, dass das Polyacrylat aus der wässrigen Dispersion ausfällt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst eine Mischung aus Wasser, Cyclodextrin und Monomerzusammensetzung hergestellt wird, die mit Ultraschall behandelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation durch radikalische, linear polymerisierende, vorzugsweise in organischen Medien lösliche Initiatoren gestartet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige, cyclodextrinhaltige Phase recycelt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyacrylathaftklebemasse in einen Aufkonzentrationsextruder überführt und dort von Restwasser befreit wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyacrylatmasse in einer Schmelze weiterverarbeitet und insbesondere auf Träger beschichtet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Cyclodextrin methyliertes Cyclodextrin, insbesondere methyliertes α -Cyclodextrin eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Cyclodextrin in Gewichtsanteilen zwischen 20 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 30 und 45 Gew.-% bezogen auf die wässrige Phase eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyacrylathaftklebemasse aus einer Comonomerzusammensetzung erhalten wird, die 70–100 Gew.-% Acrylsäure und Methacrylsäure-Derivate gemäß Formel (I) enthält,

wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und R_2 eine Alkylkette mit 2–20 C-Atomen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Comonomerzusammensetzung weiterhin 0–30 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten gemäß Formel (I), an copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren mit funktionellen Gruppen enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der erhaltenen Polyacrylathaftklebemasse Harze oder Weichmacher zugefügt werden.

12. Verwendung einer Polyacrylathaftklebemasse, erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 11, zur Herstellung

DE 102 12 899 A 1

von Klebebändern, bei denen die Polyacrylathaftklebemasse als ein- oder beidseitige Beschichtung auf einem Träger vorliegt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -